### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

### (43) 国際公開日 2003 年4 月24 日 (24.04.2003)

**PCT** 

### (10) 国際公開番号 WO 03/034106 A1

(51) 国際特許分類?:

G02B 5/28,

C23C 14/06, 14/34, G02B 1/11

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/10826

(22) 国際出願日:

2002年10月18日(18.10.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2001-320971

2001年10月18日(18.10.2001) JP

特願2001-320972

2001年10月18日(18.10.2001) JP

特願 2001-320973

2001年10月18日(18.10.2001) JI

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会 社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目 1 0 番 1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

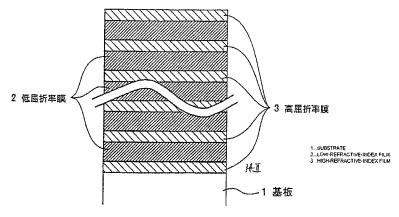
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉川 雅 人 (YOSHIKAWA, Masato) [JP/JP]; 〒187-0031 東 京都 小平市 小川東町 3-1-1 Tokyo (JP). 大野信吾 (OONO,Shingo) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市 小川東町 3-1-1 Tokyo (JP). 小林 太一(KOBAYASHI,Taichi) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市 小川東町 3-1-1 Tokyo (JP). 岩淵 芳典(IWABUCHI,Yoshinori) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町 3-1-1 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 江藤 聡明 (ETOH, Toshiaki); 〒104-0031 東京 都中央区京橋2丁目8番18号昭和ビル9 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

/続葉有/

(54) Title: OPTICAL ELEMENT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND BAND PASS FILTER, NEAR INFRARED CUT FILTER AND ANTI-REFLECTION FILM

(54) 発明の名称: 光学要素及びその製造方法、並びにバンドパスフィルター、近赤外線カットフィルター及び反射防止膜



(57) Abstract: A high-productivity optical element capable of applying a high power to a target and being formed at high speed, such as a band pass filter, near infrared cut filter and anti-reflection film. The optical element is formed by sputtering by allowing a low-refractive-index film to use a conductive silicon carbide as a target and a high-refractive-index film to use conductive titanium oxide as a target.



A

添付公開書類: — 国際調査報告書 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

ターゲットに高パワーの印加が可能で、高速に成膜することができる、生産性 の高い光学要素、例えばバンドパスフィルター、近赤外線カットフィルター及び 反射防止膜を提供する。光学要素は、低屈折率膜が、導電性炭化ケイ素をターゲットとして用い、高屈折率膜が、導電性酸化チタンをターゲットとして用いてス パッタリングにより形成されている。

#### 明細書

光学要素及びその製造方法、並びに バンドパスフィルター、近赤外線カットフィルター及び反射防止膜

### 5 [発明の背景]

10

15

25

### 1. 発明の属する技術分野

本発明は、光ファイバー等に好適に利用されるバンドパスフィルター、プラズマディスプレイ前面フィルター等に好適に設けられる近赤外線カットフィルター及び各種ディスプレイに好適に設置される反射防止膜等に使用することができる、低屈折率膜と高屈折率膜とが交互積層された光学要素、及びその製造方法に関する。

# 2. 関連する従来の技術の記述

光通信分野で光ファイバーを通過する光の波長を制御するためのバンドパスフィルター、プラズマディスプレイパネル(PDP)用の近赤外線カットフィルター、或いはディスプレイ表面での外光反射を抑制し視認性を向上させるためにその表面に設けられる反射防止膜等の光学要素は、従来から、高屈折率材料と低屈折率材料を交互に積層することにより作製されている。

例えば、バンドパスフィルターは、高屈折率材料と低屈折率材料を交互に積層 20 することにより特定波長範囲の光を透過させようとするものである。このような特定波長範囲の光を透過させるものとして、 $MgF_2$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ の透明 膜を基材上に積層したものが知られている。

また、近赤外線カットフィルターは、前記のようにプラズマディスプレイパネル (PDP) の前面に設けられたり、さらには省エネルギー用フィルムとして利用されたりしている。即ち、プラズマディスプレイパネル (PDP) は、波長8  $50\sim1200$  nmの近赤外線を放射するが、家庭内で使用される家電製品などのリモートコントローラーは $700\sim1300$  nmの近赤外線を用いていることから、PDPから放射された近赤外線がリモートコントローラーを誤作動させるとの問題がある。このため、PDPの前面に、誤作動を生じさせるような近赤外

線をカットするフィルターが設置される。また、このような近赤外線カットフィルターは、太陽光の近赤外線をカットする特性を利用して、自動車や建築物の窓に使用して、夏場に冷房効率を向上させる省エネルギー用フィルムとしても利用されている。このような近赤外線カットフィルターとして、銀、酸化インジウム等の高屈折率材料と銀系材料を基材上に交互積層したものが知られている(特開平12-167969号公報)。

また、従来から、CRT、LCD、PDPなどのディスプレイ表面には、表面での外光反射を抑制し、視認性を向上させるために反射防止膜が設けられている。この反射防止膜も、高屈折率材料と低屈折率材料を交互に積層することにより、

特定波長の光を透過させるものである。このような反射防止膜として、 $TiO_2$ 等の高屈折率材料、 $SiO_2$ 、ZnO等の低屈折率材料の透明膜を有機フィルム上に積層したものが知られている(特開平11-142603号公報、特開平12-206306号公報)。

前記のように、バンドパスフィルター、近赤外線カットフィルター及び反射防止膜反射防止膜等に使用される光学要素は、いずれもガラス等の透明基板上に低屈折率膜と高屈折率膜とが交互積層されたものであり、このような高屈折材料と低屈折材料を積層するための方法としては、スパッタリング法が一般に用いられている。この方法は、大面積で均一の、ナノオーダーでの薄層形成が可能なため広く用いられている。

20

25

15

5

10

### [発明の要旨]

しかしながら、これらの薄膜を形成するスパッタリングの成膜速度は非常に遅く、生産性が低い。このため、成膜速度を上昇させるために、近年、スパッタリングで用いるカソードを2つ並べて配置し、交流を印加することにより高速でスパッタリングすることができる方法(デュアルカソード法)が提案されている(特開平12-167969号公報)。しかしながら、この成膜速度は工業化するには充分に大きいとはいえない。また低屈折率薄膜作成時に用いるSiターゲットは脆く、高パワーを印加すると割れが生じるなどの問題がある。

そこで本発明の目的は、ターゲットに高パワーの印加が可能で、高速に成膜す

. .

5

15

20

ることができる、生産性の高い光学フィルター等の光学要素を提供することにある。

また本発明の目的は、ターゲットに高パワーの印加が可能で、高速に成膜することができる、生産性の高いバンドパスフィルターを提供することにある。

さらに本発明の目的は、ターゲットに高パワーの印加が可能で、高速に成膜することができる、生産性の高い近赤外線カットフィルターを提供することにある。

さらにまた本発明の目的は、ターゲットに高パワーの印加が可能で、高速に成 膜することができる、生産性の高い反射防止膜を得ることを目的とする。

また、本発明の目的は、前記光学要素を有利に得ることができる製法方法を提10 供することにある。

本発明は、基板上に低屈折率膜と高屈折率膜を交互に積層されてなる光学フィルターにおいて、低屈折率膜が、導電性炭化ケイ素をターゲットとして用い、高屈折率膜が、導電性酸化チタンをターゲットとして用いてスパッタリングにより形成されていることを特徴とする光学要素にある。

上記光学要素において、低屈折率膜が、Siと、C、O、Nからなる群より選択された少なくとも1種の原子とを含む化合物からなり、高屈折率膜が、Tiと Oを含む化合物からなることが好ましい。低屈折率膜は、SiCx、SiOx、SiNx、SiCxOy、SiCxNy、SiOxNy及びSiCxOyNzからなる群から選ばれたケイ素化合物からなり(但し、xが0.1~3、yが0.1~3、zが0.1~3である)、高屈折率膜が、TiOt(但し、tは0.1~3である)からなることが好ましい。

上記光学要素は、低屈折率膜と高屈折率膜を交互に積層することからなる光学要素の製造方法において、低屈折率膜を、ターゲットとして導電性炭化ケイ素を 15 用いてスパッタリング法により形成し、高屈折率膜を、ターゲットとして導電性酸化チタンを用いてスパッタリング法により形成することを特徴とする光学フィルターの製造方法により有利に得ることができる。

上記製造方法において、スパッタリング法がマグネトロンスパッタリング法、 特にデュアルカソードマグネトロンスパッタリング法であることが好ましい。低 屈折率膜は、不活性ガスと反応性ガスの混合ガス雰囲気下で成膜されることが好ましい。この反応性ガスが、分子中に酸素を含むガスであることが好ましい。低屈折率膜は、SiCx、SiOx、SiNx、SiCxOy、SiCxNy、SiOxNy、SiCxNy 、SiOxNy 、SiCxOyNz からなる群から選ばれたケイ素化合物からなり(但し、xが0.  $1\sim3$ 、yが0.  $1\sim3$ 、zが0.  $1\sim3$ ) 、高屈折率膜は、TiOx (但し、tは0. t0. t100 からなることが好ましい。

上記炭化ケイ素ターゲットの密度は、2.9g/cm³以上であることが好ましい。上記炭化ケイ素ターゲットは、炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤との混合物を焼結させることにより得られたものが好ましい。

- 10 上記スパッタリング時に、炭素化合物が真空チャンバー内に堆積せず、成膜中の透明導電膜中に混入しないようにすることが好ましい。上記スパッタリング時に、炭素化合物がガス化した際、そのガスを真空チャンバー外に排気し、これにより炭素化合物が真空チャンバー内に堆積せず、成膜中の透明導電膜中に混入しないようにすることが好ましい。
- 更に、本発明は、基板上に低屈折率膜と高屈折率膜を交互に積層されてなる光学フィルターにおいて、低屈折率膜が、SiCx、SiNx、SiCxOy、SiCxNy、SiCxNy、SiCxOyNzからなる群から選ばれたケイ素化合物からなり(但し、xが0.1~3、yが0.1~3、そしてzが0.1~3を表す)、高屈折率膜が、TiOt(但し、tが0.1~3を表す)からなる光学要素にもある。

上記光学要素において、低屈折率膜が、SiCxOyからなることが好ましい。 更に、本発明は、以上に記載した本発明の光学要素からなるバンドパスフィルターにもある。このフィルターは、560~620nmの波長範囲の光の透過率が50%以上であることが好ましい。なかでも、560nm未満の波長の光(特に560nm未満、550nm以上の波長の光)と620nmを上回る波長の光(特に620nmを上回り、640nm以下の波長の光)、好ましくは585nm未満の波長の光(特に585nm未満、550nm以上の波長の光)と592nmを上回る波長の光(特に592nmを上回り、640nm以下の波長の光)の透過率が50%以下であることが好ましい。 また、本発明は、以上に記載した本発明の光学要素からなる近赤外線カットフィルターにもある。このフィルターは、900~1100nmの波長範囲の光の透過率が50%以下であることが好ましい。特に850~1150nmの波長範囲の光の透過率が50%以下で、700nm以下の波長の光(特に700nm以下、400nm以上の波長の光)の透過率が50%以上であることが好ましい。

近赤外線カットフィルターはプラズマディスプレイ前面フィルター及び省エネルギー用フィルムとして有利に使用することができる。

さらに、本発明は、以上に記載した本発明の光学要素からなる反射防止膜にもある。この防止膜は、380~780nmの波長を有する光の反射を防止することが好ましい。またその反射率が10%以下であることが好ましい。この反射防止膜はディスプレイに設置することが好ましい。

# 「図面の簡単な説明]

第1図は、本発明のバンドパスフィルターの一例を示す断面図である。

15 第2図は、本発明の近赤外線カットフィルターの一例を示す断面図である。

第3図は、本発明の反射防止膜の一例を示す断面図である。

第4図は、実施例1のバンドパスフィルターの反射率(R)、透過率(T)を示すグラフである。

第5図は、実施例2の近赤外線カットフィルターの反射率(R)、透過率(T) 20 を示すグラフである。

第6図は、実施例3の近赤外線カットフィルターの反射率(R)、透過率(T)を示すグラフである。

第7図は、実施例4の反射防止膜の反射率を示すグラフである。

# 25 [発明の詳細な記述]

以下、本発明の光学要素(バンドパスフィルター、近赤外線カットフィルター 及び反射防止膜が好ましい)における実施の形態について具体的に説明する。

まず、本発明の光学要素のバンドパスフィルターとしての態様について説明する。本発明においてバンドパスフィルターとは、特定の波長範囲の光のみを透過

させる膜をいい、特定の波長範囲の透過率が10%以上で、半値幅が、50~50nm程度の広帯域パスフィルターや、1~50nm程度の狭帯域パスフィルターがある。

第1図は、本発明におけるバンドパスフィルターの構造の一例を示す断面図である。本発明のバンドパスフィルターは、基板1上に低屈折率膜2と高屈折率膜3を交互に積層した基本構成を有する。本発明では、低屈折率膜は、導電性炭化ケイ素をターゲットとしたスパッタリング法により形成している。これによりターゲットを割ることなく高パワーを印加することができる。また高屈折率膜は導電性酸化チタンをターゲットとしたスパッタリング法により形成している。このため成膜速度をより大きくすることができる。各層の厚さは同じでなくともよく、求められる特性に応じて任意に設計される。

低屈折率膜と高屈折率膜の積層体の各膜の厚さと積層数は、バンドパスフィルターとして求められる特性を持つように任意に設計される。例えば、第1層TiOt (膜厚58.1nm)、第2層SiCxOy(101.1nm)、第3層TiOt(58.1nm)、第4層SiCxOy(101.1nm)、第5層TiOt(58.1nm)、第6層SiCxOy(101.1nm)、第7層TiOt(58.1nm)、第8層SiCxOy(176.9nm)、第9層TiOt(60.0nm)、第10層SiCxOy(176.9nm)、第11層TiOt(58.1nm)、第12層SiCxOy(101.1nm)、第13層TiOt(58.1nm)、第14層SiCxOy(101.1nm)、第15層TiOt(58.1nm)、第16層SiCxOy(101.1nm)、第17層TiOt(58.1nm)(但し、x=0.1~3、y=0.1~3、t=0.1~3)を積層することにより、一般に波長585~592nmの光を透過率50%以上で誘過する特性を有するバンドパスフィルターが得られる。

25 次に、本発明の光学要素の近赤外線カットフィルターとしての態様について説明する。本発明において近赤外線とは、可視光の波長以上、即ち760nm以上であって、2500nm以下の波長の光をいう。本発明の近赤外線カットフィルターは、すべての近赤外線を反射する必要はなく、PDPが放射する近赤外線、即ち850nm程度から少なくとも1200nm程度までの近赤外線の透過率が、

50%以下であるものであればよい。

本発明の近赤外線カットフィルターにおいて、 $900\sim1100$  n mの波長範囲の光、好ましくは $850\sim1150$  n mの波長範囲の光の透過率が50%以下であり、700 n m以下の波長の透過率が50%以上であることが好ましい。

5 第2図に、本発明における近赤外線カットフィルターの構造の一例の断面図を示す。本発明の近赤外線カットフィルターは、基板1上に低屈折率膜2と高屈折率膜3を交互に積層した基本構成を有する。本発明は、低屈折率膜は導電性炭化ケイ素をターゲットとしたスパッタリング法により形成している。これによりターゲットを割ることなく高パワーを印加することができる。また、高屈折率膜は 9 電性酸化チタンをターゲットとしたスパッタリング法により形成している。このため成膜速度をより大きくすることができる。

低屈折率膜と高屈折率膜の積層体の各膜の厚さ及び積層数は、近赤外線カットフィルターとして求められる特性を持つように任意に設計される。例えば、第1層SiCxOy(膜厚171.1nm)、第2層TiOt(100nm)、第3 層SiCxOy(171.1nm)、第4層TiOt(100nm)、第5層SiCxOy(171.1nm)、第6層TiOt(100nm)、第7層SiCxOy(171.1nm)(但し、x=0.1~3、y=0.1~3、t=0.1~3)を積層することにより、一般に波長850~1150nmの光を反射率50%以上で反射する特性を有する近赤外線カットフィルターが得られる。

20 次に、本発明の光学要素の反射防止膜としての態様について説明する。第3図に、本発明における反射防止膜の構造の一例の断面図を示す。本発明の反射防止膜は、基板1上に低屈折率膜2と高屈折率膜3を交互に積層された基本構成を有する。本発明では、低屈折率膜は導電性炭化ケイ素をターゲットとしたスパッタリング法により形成している。これによりターゲットを割ることなく高パワーを印加することができる。また、高屈折率膜は導電性酸化チタンをターゲットとしたスパッタリング法により形成している。このため成膜速度をより大きくすることができる。

低屈折率膜と高屈折率膜の積層体の各膜の厚さと積層数は、反射防止膜として 求められる特性を持つように任意に設計され、例えば、第1層SiCxOy 1  $5\,\mathrm{nm}$ 、第 2 層  $T\,\mathrm{i}$   $O\,\mathrm{t}$   $3\,\mathrm{0}\,\mathrm{nm}$ 、第 3 層  $S\,\mathrm{i}$   $C\,\mathrm{x}$   $O\,\mathrm{y}$   $1\,2\,5\,\mathrm{nm}$ 、第 4 層  $T\,\mathrm{i}$   $O\,\mathrm{t}$   $9\,4$ .  $5\,\mathrm{nm}$  (但  $U\,\mathrm{x}=0$ .  $1\sim3$ 、y=0.  $1\sim3$ 、t=0.  $1\sim3$  ) を積層することで可視光の反射防止膜が得られる。  $3\,8\,0\sim7\,8\,\mathrm{0}\,\mathrm{nm}$  の波 長を有する光の反射を防止することが好ましい。特にこの範囲における光の反射率が  $1\,0\,\%$  以下であることが好ましい。

本発明のスパッタリングを施す基板(一般に透明基板)1の材料としては、ガラス;プラスチック、例えばポリエステル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、アクリル、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、エチレンーが酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、金属イオン架橋エチレンーメタクリル酸共重合体、ポリウレタン、セロファン等を挙げることができ、特にガラス、PETが好ましい。

基板の厚さは、透明性を妨げない厚さであればよく、PETの場合は、一般に  $150\sim200\,\mu$  mである。

15 PETを基板として使用する場合、基板表面を保護するためにその上にハード コートを積層してもよく、その厚さは一般に 4 ~ 6 μ m である。ハードコートの 材料として、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂など を挙げることができる。

低屈折率膜 2 は、導電性炭化ケイ素をターゲットとして用いてスパッタリング により形成された膜である。低屈折率膜は、一般にSiと、C、O、Nからなる 群より選択された少なくとも 1 種の原子とを含む化合物からなるものである。好 ましい低屈折率膜は、SiCx、SiOx、SiNx、SiCxOy、SiCxNy、SiOxNy、SiCxOyNzからなる群から選ばれたケイ素化合物からなる (但し、xが0.1 $\sim$ 3、好ましくは0.5 $\sim$ 2.5、yが0.1 $\sim$ 3、 好ましくは0.5 $\sim$ 2.5 である) ものである。

高屈折率膜 3 は、導電性酸化チタンをターゲットとして用いたスパッタリングにより得られる。高屈折率膜が、T i 2 O を含む化合物からなることが一般的である。高屈折率膜は、T i O t (但し、t は 0 . 1 2 、好ましくは 2 .

15

5である)からなることが好ましい。

上記導電性酸化チタンターゲットとは、一般に体積固有抵抗値が  $2 E^{-1} \Omega \cdot c$  m以下であるターゲットを意味する。また、導電性炭化ケイ素ターゲットとは、一般に体積固有抵抗値が  $2 E^{-2} \Omega \cdot c$  m以下であるターゲットを意味する。導電性酸化チタンターゲット、導電性炭化ケイ素ターゲットを使用することで、成膜速度が大きくなり、本発明の工業的実施が可能となる。

導電性炭化ケイ素ターゲットは、炭化ケイ素粉末をコールタールピッチ、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、グルコース、蔗糖、セルロース、デンプンなどの非金属系焼結助剤で焼結することにより得られる、密度2.9g/cm³以上のものが好ましい。このような高密度かつ均一なターゲットであれば、スパッタリング成膜時に高入力で安定した放電を行うことができ、成膜速度を高めることができる。

導電性炭化ケイ素ターゲットを使用することで、炭化ケイ素から生じた炭素化合物が真空チャンバー内でガス化され、そのガスが真空チャンバーの外に排気され、そのため真空チャンバー内に炭素化合物が堆積せず、成膜中の光学要素に混入しないという利点がある。

本発明で用いられるスパッタリング法は、マグネトロンスパッタリング法が好ましい。デュアルカソード式マグネトロンスパッタリング法も用いることができ、 これによりさらに高速に成膜を行うことができる。

20 供給ガス、供給ガス流量、圧力、供給電力などのスパッタリングの条件は、用いるターゲット、成膜速度などを考慮して、任意に設定することができる。

# 実施例

以下に実施例を示し、本発明ついてさらに詳述する。

25 [実施例1] (バンドパスフィルター)

低屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、基板としてガラスを、ターゲット材料として導電性炭化ケイ素(ブリヂストン製、抵抗値  $2 E^{-2} \Omega \cdot c m$ )を用い、供給ガスとしてアルゴン 10 c c/分+酸素ガス <math>3 c c/分、圧力 5 m T o r r、供給電力 1.2 k W O スパッ

タリング条件にて行った。

高屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、基板としてガラス、ターゲット材料として導電性酸化チタン(旭硝子製、抵抗値  $2 \, {
m E}^{-1} \, \Omega \cdot {
m c} \, {
m m}$ )を用い、供給ガスとしてアルゴン  $1 \, 0 \, {
m c} \, {
m c}$  欠、任力  $5 \, {
m m} \, {
m T} \, {
m o} \, {
m r} \, {
m c} \, {
m m}$  、供給電力  $1 \, . \, 2 \, {
m k} \, {
m W}$  のスパッタリング条件にて行った。

## [比較例1]

低屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、基板としてガラス、ターゲット材料としてSiを用い、供給ガスとしてPvゴンScc/分+酸素ガスScc/分、圧力SmTorr、供給電力1.

10 2 k W のスパッタリング条件にて行った。

高屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置として、マグネトロンスパッタリング装置を用い、基板としてガラスを、ターゲット材料としてTiを用い、供給ガスとしてTiを用いる。 に/分+酸素ガス5cc/分、圧力5mTorr、供給電力1. 2kWのスパッタリング条件で行った。

15 第1表に示す膜構成、膜厚でバンドパスフィルターを作製した。作製したフィルターの光学特性を第4図に示す。

### [第1表]

25

#### 第1表

	第1表				11 -1 -51 -
		Puller T. L. stral	時間 ()	実施例1	上較例1
	層	膜材料	膜厚(nm)	成膜時間(分)	成膜時間(分)
	第1層	TiOt	5 8. 1	2. 42	29.05
5		SiCxOy	101.1	2. 81	33.70
	第2層		58.1	2. 42	29.05
	第3層	TiOt	<del></del>		33.70
•	第4層	SiCxOy	101.1	2. 81	
•	第5層	TiOt	58.1	2. 42	29.05
	第6層	SiCxOy	101.1	2. 81	33.70
	第7層	TiOt	5 8. 1	2. 42	29.05
	第8層	SiCxOy	176.9	4. 91	58.97
10	第9層	TiOt	60.0	2. 50	30.00
10			176. 9	4. 91	58.97
	第10層	SiCxOy			29.05
	第11層	TiOt	58.1		
	第12層	SiCxOy	101.1	2. 81	33.70
	第13層	TiOt	5 8. 1	2. 42	29.05
	第14層	SiCxOy	101.1	2.81	3 3. 7 0
	第15層	TiOt	5 8. 1	2. 42	29.05
	第16層	SiCxOy	101.1	2. 81	33.70
15			58.1	2. 42	29.05
10	第17層	TiOt	30.1		582.53
	成	<b>莫合計時間</b>		48.54	302.33

上表においてx = 0. 8、y = 1. 2、t = 1. 9を表す。

第1表に示すように実施例1では17層のバンドパスフィルターを約50分で 20 作製できるのに対し、比較例1では約10時間成膜に時間を要することが判った。

# [実施例2] (近赤外線カットフィルター)

低屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、基板としてガラスを、ターゲット材料として導電性炭化ケイ素(ブリヂストン製、抵抗値  $2 E^{-2} \Omega \cdot c m$ )を用い、供給ガスとしてアルゴン 10 c c/分+酸素ガス <math>3 c c/分、圧力 5 m T o r r、供給電力 1.2 k W の スパッタリング条件にて行った。

高屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング 装置を用い、基板としてガラスを、ターゲット材料として導電性酸化チタン(旭 硝子製、抵抗値  $2E^{-1}\Omega \cdot cm$ )を用い、供給ガスとしてアルゴン 10cc/分、圧力 5mTorr、供給電力 1.2kWのスパッタリング条件にて行った。

### 「比較例2]

低屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング 装置を用い、基板としてガラスを、ターゲット材料としてSiを用い、供給ガス としてアルゴン5cc/分+酸素ガス5cc/分、圧力5mTorr、供給電力 1.2kWのスパッタリング条件にて行った。

高屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置として、マグネトロンスパッタリング装置を用い、基板としてガラスを、ターゲット材料としてTiを用い、供給ガ スとしてアルゴン5 cc/分+酸素ガス5 cc/分、圧力5mTorr、供給電力1.2kWのスパッタリング条件にて行った。

第2表に示す膜構成、膜厚で近赤外線カットフィルターを作製した。作製した フィルターの光学特性を第5図に示す。

#### [第2表]

第2表

第4次		1	•	
層·	膜材料	膜厚(nm)	実施例2	比較例2
層	成关4岁 4千	族序(mii)	成膜時間(分)	成膜時間(分)
第1層	TiOt	100.0	4. 17	50.00
第2層	SiCxOy	171.0	4. 75	57.00
第3層	TiOt	100.0	4. 17	50.00
第4層	SiCxOy	171.0	4. 75	57.00
第5層	TiOt	100.0	4. 17	50.00
第6層	SiCxOy	171.0	4. 75	57.00
第7層	TiOt	100.0	4. 17	50.00
第8層	SiCxOy.	171.0	4.75	57.00
第9層	TiOt	100.0	4. 17	50.00
第10層	SiCxOy	171.0	4. 7.5	57.00
第11層	TiOt	15.0	0.63	7.50
第12層	SiCxOy	20.0	0.56	6. 67
第13層	TiOt	100.0	4. 17	50.00
第14層	SiCxOy	85.6	2. 38	28. 5 <sup>-</sup> 3
成膜合計時間			52.31	627.70

20

25

上表においてx = 0. 8、y = 1. 2、t = 1. 9を表す。

第2表に示したように実施例2では14層の近赤外線カットフィルターを約53分で作製できるのに対し、比較例1では約10時間半、成膜に時間を要することが判った。従って、本発明の方法を用いることにより高速で近赤外線カットフィルターを作製できることが判った。

# [実施例3、比較例3]

それぞれ実施例2、比較例2と同様な条件下で第3表に示す膜構成、膜厚で近赤外線カットフィルターを作製した。作製したフィルターの光学特性を第6図に示す。

### 10 [第3表]

#### 第3表

層	膜材料	膜厚 (nm)	実施例3	比較例3
			成膜時間(分)	成膜時間(分)
第1層	SiCxOy	171.0	4. 75	57.00
第2層	TiOt	100.0	4.17	50.00
第3層	SiCxOy	171.0	4.75	57.00
第4層	TiOt	100.0	4.17	50.00
第5層	SiCxOy	171.0	4.75	57.00
第6層	TiOt	100.0	4.17	50.00
第7層	SiCxOy	171.0	4.75	57.00
成膜合計時間			29, 13	349.53

20 上表においてx = 0. 8、y = 1. 2、t = 1. 9を表す。

第3表に示したように、実施例3では7層の近赤外線カットフィルターを約3 0分で作製できるのに対し、比較例3では約5時間50分、成膜に時間がかかる ことが判った。従って、本発明の方法を用いることにより、高速で近赤外線カッ トフィルターを作製できることが判った。

25

15

# [実施例4] (反射防止膜)

低屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、基材としてガラスを、ターゲット材料として導電性炭化ケイ素(ブリヂストン製、抵抗値  $2 E^{-2} \Omega \cdot c m$ )を用い、供給ガスとしてアルゴン 1 0 c

c / 分十酸素ガス3c c / 分、圧力5m T o r r 、供給電力1 . 2k W のスパッタリング条件にて行った。

高屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、基材としてガラスを、ターゲット材料として導電性酸化チタン(旭硝子製、抵抗値  $2 \, {
m E}^{-1} \, \Omega \cdot {
m c} \, {
m m}$ )を用い、供給ガスとしてアルゴン  $1 \, 0 \, {
m c} \, {
m c} \, {
m c}$  圧力  $5 \, {
m m} \, {
m T} \, {
m o} \, {
m r} \, {
m c} \, {
m m}$  供給電力  $1 \, . \, 2 \, {
m kW}$  のスパッタリング条件にて行った。

### [比較例4]

5

低屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング 装置を用い、基材としてガラスとし、ターゲット材料をSiとして、供給ガスが アルゴン5cc/分+酸素ガス5cc/分、圧力が5mTorr、供給電力が1.2kWのスパッタリング条件で行った。

高屈折率膜の成膜は、スパッタリング装置として、マグネトロンスパッタリング装置を用い、基材としてガラスとし、ターゲット材料としてTiを用い、供給ガスとしてアルゴン5cc/分+酸素ガス5cc/分、圧力5mTorr、供給電力1.2kWのスパッタリング条件にて行った。

第4表に示す層構成、膜厚で反射防止膜を作製した。作製した膜の光学特性を 第7図に示す。

### 「第4表]

#### 第4表

20

15

	mets 1 dated	D# 156 ( )	実施例4	比較例4
層	膜材料	膜厚(nm)	成膜時間(分)	成膜時間(分)
第1層	SiCxOy	15.0	0,63	7.50
第2層	TiOt	30.0	0.83	10.00
第3層	SiCxOy	1 2 5. 0	5. 21	62.50
第4層	TiOt	94.5	2.63	31.50
成膜合計時間			9. 29	111.50

25 上表においてx = 0. 8、y = 1. 2、t = 1. 9を表す。

第4表に示したように実施例4では4層の反射防止膜を約9分半で作製できるのに対し、比較例4では2時間以上成膜に時間を要することが判った。

# [発明の効果]

以上から明らかなように、本発明の光学要素は、導電性炭化ケイ素および導電性酸化チタンをターゲットとして用いたスパッタリングにより、基板上に低屈折率膜と高屈折率膜の交互積層膜を高速に安定して作製することができるので、生産性の高い光学要素ということができる。

このような光学要素は、バンドパスフィルター、近赤外線カットフィルター、 反射防止膜として有用である。

### 請求の範囲

- 1. 基板上に低屈折率膜と高屈折率膜を交互に積層されてなる光学要素において、低屈折率膜が、導電性炭化ケイ素をターゲットとして用い、高屈折率膜が、導電性酸化チタンをターゲットとして用いてスパッタリングにより形成されていることを特徴とする光学要素。
- 2. 低屈折率膜が、Siと、C、O、Nからなる群より選択された少なくとも 1種の原子とを含む化合物からなり、高屈折率膜が、TiとOを含む化合物から 10 なる請求項1に記載の光学要素。
  - 3. 低屈折率膜が、SiCx、SiOx、SiNx、SiCxOy、SiCx Ny、SiOxNy及びSiCxOyNzからなる群から選ばれたケイ素化合物 からなり(但し、xが0.1~3、yが0.1~3、そしてzが0.1~3を表す)、高屈折率膜が、TiOt(但し、tが0.1~3を表す)からなる請求項 1~又は2に記載の光学要素。
- 4. 低屈折率膜と高屈折率膜を交互に積層することからなる光学要素の製造方法において、低屈折率膜を、ターゲットとして導電性炭化ケイ素を用いてスパッタリング法により形成し、高屈折率膜を、ターゲットとして導電性酸化チタンを用いてスパッタリング法により形成することを特徴とする光学要素の製造方法。
  - 5. スパッタリング法がマグネトロンスパッタリング法である請求項4に記載の方法。
  - 6. マグネトロンスパッタリング法が、デュアルカソードマグネトロンスパッタリング法である請求項5に記載の方法。
  - 7. 低屈折率膜が、不活性ガスと反応性ガスの混合ガス雰囲気下で成膜される

請求項4~6のいずれかに記載の方法。

- 8. 反応性ガスが、分子中に酸素を含むガスである請求項7に記載の方法。
- 5 9. 低屈折率膜が、SiCx、SiOx、SiNx、SiCxOy、SiCxNy、SiOxNy、SiCxOyNzからなる群から選ばれたケイ素化合物からなり(但し、xが0.1~3、yが0.1~3、そしてzが0.1~3を表す)、高屈折率膜が、TiOt(但し、tが0.1~3を表す)からなることを特徴とする、請求項4~8のいずれかに記載の方法。

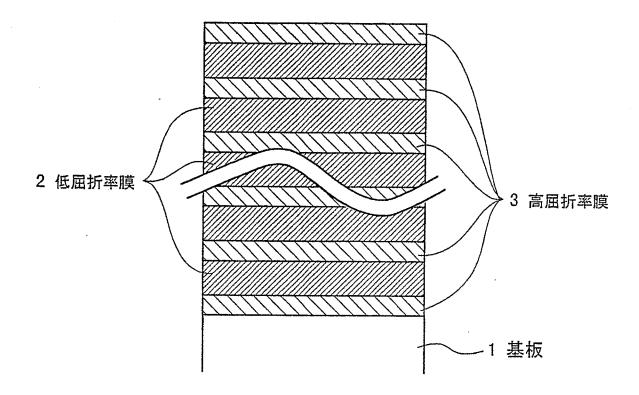
10

15

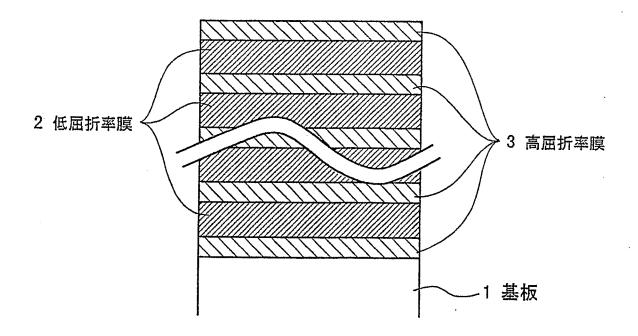
- 10. 基板上に低屈折率膜と高屈折率膜を交互に積層されてなる光学要素において、低屈折率膜が、SiCx、SiNx、SiCxOy、SiCxNy、SiOxNy、SiCxNy、SiOxNy、SiCxOyNzからなる群から選ばれたケイ素化合物からなり(但し、xが0.  $1\sim3$ 、yが0.  $1\sim3$ 、そしてzが0.  $1\sim3$ を表す)、高屈折率膜が、TiOt(但し、tが0.  $1\sim3$ を表す)からなる光学要素。
- 11. 低屈折率膜が、SiCxOvからなる請求項10に記載の光学要素。
- 12. 請求項1~3及び請求項10及び11のいずれかに記載の光学要素から 20 なるバンドパスフィルター。
  - 13. 560~620nmの波長範囲の光の透過率が50%以上である請求項 12に記載のバンドパスフィルター。
- 25 14. 請求項1~3及び請求項10及び11のいずれかに記載の光学要素からな る近赤外線カットフィルター。
  - 15. 900~1100nmの波長範囲の光の透過率が50%以下である請求 項14に記載の近赤外線カットフィルター。

- 16. 請求項1~3及び請求項10及び11のいずれかに記載の光学要素からなる反射防止膜。
- 5 17. 380~780 n m の波長を有する光の反射を防止する請求項16に記載の反射防止膜。

第1図

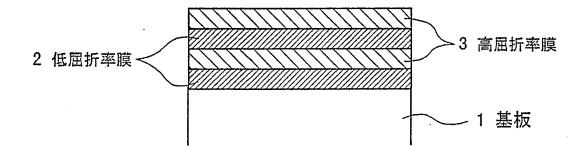


第2図



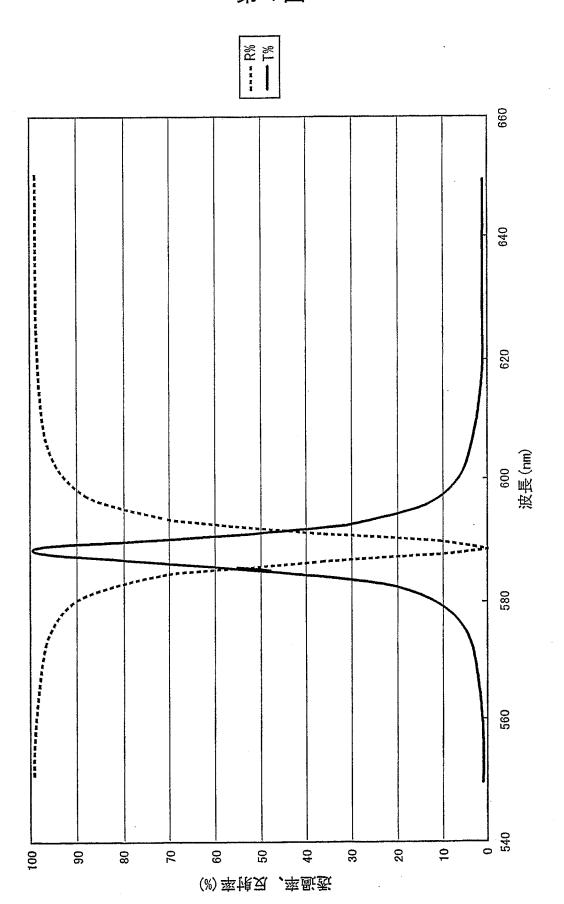
2/6

第3図



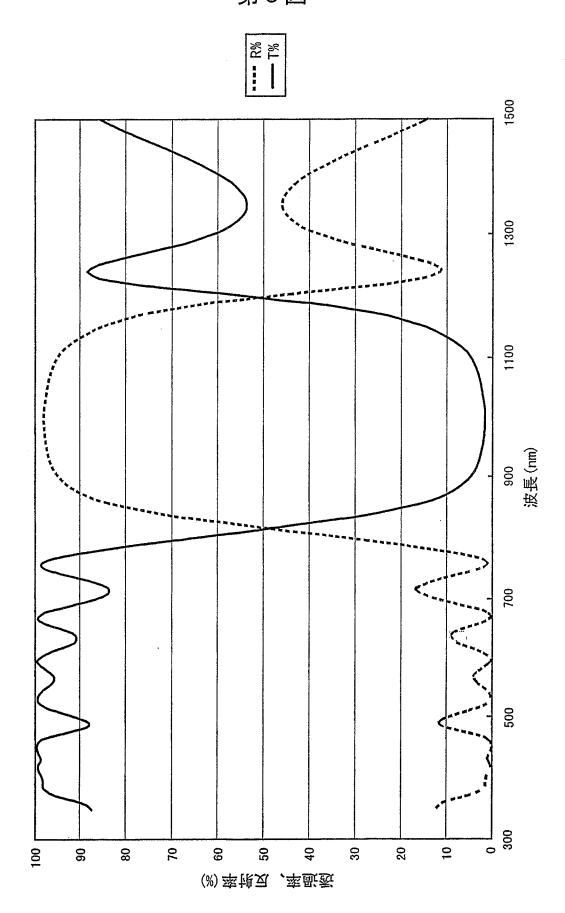
3/6

第4図

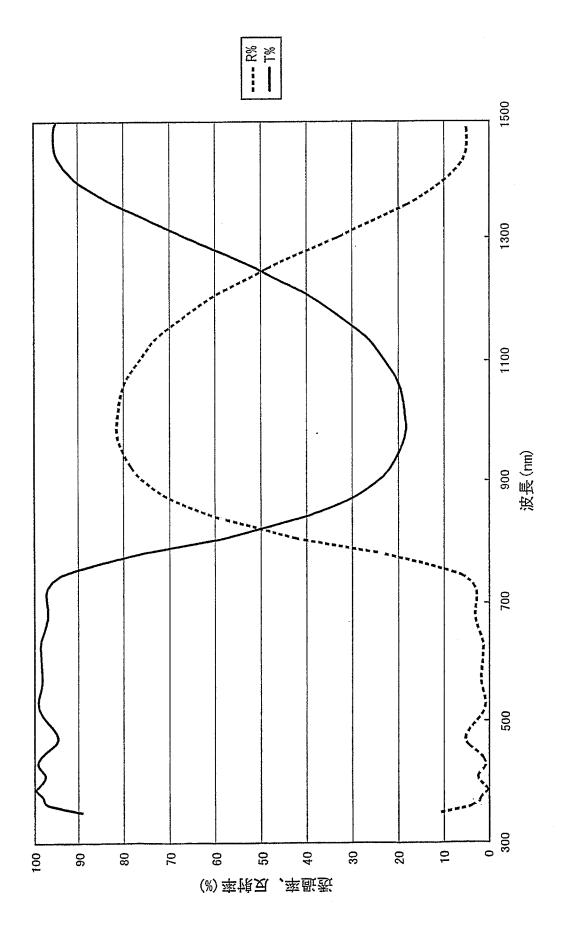


4/6

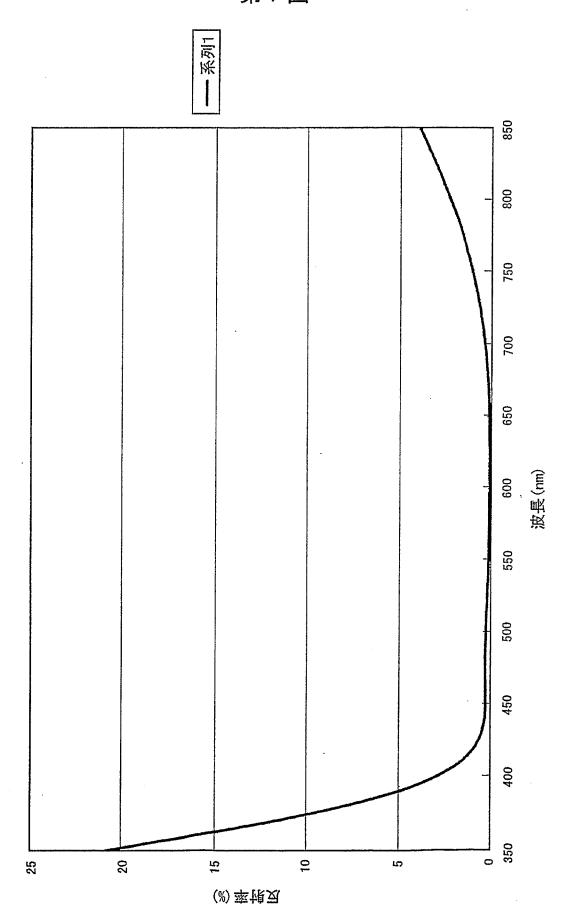
第5図



第6図



第7図



### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/10826

	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> G02B5/28, C23C14/06, C23C14/34, G02B1/11				
According t	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
	S SEARCHED				
	locumentation searched (classification system followed C1 <sup>7</sup> G02B5/28, C23C14/06 C23C14				
Jits	tion searched other than minimum documentation to the uyo Shinan Koho 1926—1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971—2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	o 1994–2003		
	data base consulted during the international search (name	ne of data base and, where practicable, sear	rch terms used)		
<b> </b>	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.		
Y	EP 852266 A1 (ASAHI GLASS CC 08 July, 1998 (08.07.98), Full text & WO 97/8359 A1 & US	6193856 B1	1-17		
	& US 2001/20586 Al & US	2002/27817 A1			
Υ	JP 7-233469 A (ASAHI GLASS C 05 September, 1995 (05.09.95) Par. Nos. [0002] to [0005], (Family: none)	),	1-17		
	EP 992604 A2 (Bridgestone Co 11 April, 2000 (11.04.00), Full text & JP 2000-104161 A Par. Nos. [0008], [0017] to		1-17		
		•			
× Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
"A" docum conside "E" earlier date "L" docum cited to special "O" docum means "P" docum	l categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not cred to be of particular relevance document but published on or after the international filing ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is o establish the publication date of another citation or other reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other ent published prior to the international filing date but later the priority date claimed	"T" later document published after the inte priority date and not in conflict with th understand the principle or theory unde document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered step when the document is taken alone document of particular relevance; the considered to involve an inventive step combined with one or more other such combination being obvious to a person document member of the same patent if	ne application but cited to erlying the invention claimed invention cannot be red to involve an inventive claimed invention cannot be claimed invention cannot be to when the document is documents, such a skilled in the art		
Date of the	Date of the actual completion of the international search  10 January, 2003 (10.01.03)  Date of mailing of the international search report  28 January, 2003 (28.01.03)				
	nailing address of the ISA/ Inese Patent Office	Authorized officer			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/10826

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	JP 4-128369 A (Sumitomo Cement Co., Ltd.), 28 April, 1992 (28.04.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
Y	JP 2001-277251 A (Bridgestone Corp.), 09 October, 2001 (09.10.01), Par. Nos. [0023] to [0024] (Family: none)	5,6
		*

国際調査報告	国際出願番号 РСТ/ЈР02/10826
A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))	
Int. Cl7 G02B 5/28 C23C 14/	/06 C23C 14/34 G02B 1/11
B. 調査を行った分野	
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))   Int. Cl <sup>7</sup> G02B 5/28 C23C 14/   G02B 1/11	/06 C23C 14/34-14/46
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年	
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、	. 調査に使用した用語)
C. 関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連する。	関連するときは、その関連する箇所の表示
EP 852266 A1 (ASAHI 0 1998. 07. 08 全文 &WO 97/8359 A1 & &US 2001/20586 A &US 2002/27817 A	&US 6193856 B1 1
区 C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理認の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 10.01.03	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915	特許庁審査官(権限のある職員) 2 V 7635 峰 祐治
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 6532

C (続き). 引用文献の	関連すると認められる文献	BBN+ 1
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番
Y	JP 7-233469 A (旭硝子株式会社) 1995.09.05 【0002】~【0005】【0011】【0022】 (ファミリーなし)	1-17
Y	EP 992604 A2 (Bridgestone Corporation) 2000.04.11 全文 &JP 2000-104161 A(【0008】【0017】 ~【0018】	1 -17
Y	JP 4-128369 A (住友セメント株式会社) 1992.04.28 全文、全図 (ファミリーなし)	1 —17
Y	JP 2001-277251 A (株式会社ブリヂストン) 2001.10.09 【0023】~【0024】 (ファミリーなし)	5, 6